

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013449259

WPI Acc No: 2000-621202/ 200060

XRAM Acc No: C00-186461

**Electron source for image display device, comprises circular cold cathode tubes that are inserted with portions of polysilane film corresponding to striped aluminum layer on substrate**

Patent Assignee: DAIKEN KAGAKU KOGYO KK (DAIK-N); MATSUSHITA DENKI SANGYO KK (MATU ); NAKAYAMA Y (NAKA-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000208028	A	20000728	JP 995868	A	19990112	200060 B

Priority Applications (No Type Date): JP 995868 A 19990112

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000208028	A	9	H01J-001/304	

Abstract (Basic): JP 2000208028 A

NOVELTY - Stripe-shaped aluminum layers (2) are formed on substrate (1) over which polysilane film (3) is covered. several acicular cold cathode tubes are inserted in the portions of polysilane film corresponding to the aluminum layers in 2D array form. The cold cathode tube contains carbon aggregate of 6 carbocyclic ring structure.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for manufacturing method of electron source.

USE - For image display device. e.g. field emission type or dielectric migration type flat panel display.

ADVANTAGE - Discharge of electron may be performed depending on each input signal from predetermined circuit component. Since, the circular cold cathode tubes are distributed in 2D array form.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows perspective view of electron source.

Substrate (1)

Stripe-shaped aluminum layers (2)

Polysilane film (3)

pp; 9 DwgNo 1/4

Title Terms: ELECTRON; SOURCE; IMAGE; DISPLAY; DEVICE; COMPRISE; CIRCULAR; COLD; CATHODE; TUBE; INSERT; PORTION; FILM; CORRESPOND; STRIPE; LAYER; SUBSTRATE

Derwent Class: E15; L03

International Patent Class (Main): H01J-001/304

International Patent Class (Additional): H01J-009/02; H01J-029/04; H01J-031/12

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E05-U02; L03-C02A; L03-G05

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* G000 G050 G553 G563 M280 M320 M415 M510 M520 M530 M541 M610 M781 M904 M905 Q454 0026-07001-K 0026-07001-U 90000

Ring Index Numbers: ; 90000

Generic Compound Numbers: 0026-07001-K; 0026-07001-U

Key Word Indexing Terms:

\*01\* 0026-07001-CL, USE

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号  
特開2000-208028  
(P2000-208028A)

(43) 公開日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト <sup>7</sup> (参考)
H 0 1 J	1/304	H 0 1 J	F 5 C 0 3 1
	9/02		B 5 C 0 3 6
	29/04		
	31/12		C

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-5868

(22) 出願日 平成11年1月12日 (1999.1.12)

特許法第30条第1項適用申請有り 1998年7月15日~7月17日 日本画像学会開催の「Pan-Pacific Imaging Conference/Japan Hardcopy' 98」において文書をもって発表

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 599004210

中山 喜高

大阪府枚方市香里ヶ丘1-14-2 9号棟  
404

(71) 出願人 591040292

大研化学工業株式会社

大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号

(74) 代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

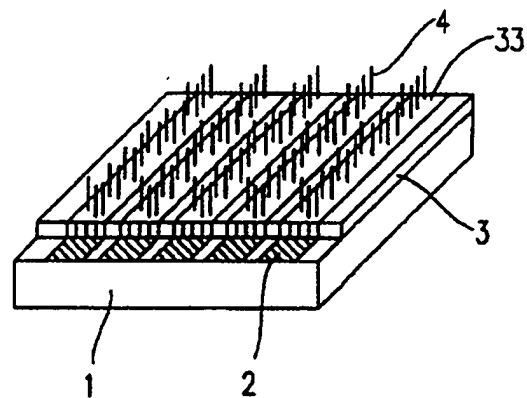
最終頁に

(54) 【発明の名称】 電子放出素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 カーボンナノチューブなどの針状の冷陰極部材を十分な生産性で2次元アレイ状に配設して、電界放出型電子エミッタとして機能させることができる構成を有する電子放出素子、及びそのような電子放出素子の生産性に優れた製造方法を提供する。

【解決手段】 電子放出素子が、支持部材と、該支持部材の上に形成された電極と、該支持部材の表面及び該電極を覆うように形成された保持部材と、該保持部材に保持されている複数の針状構造の冷陰極部材と、を備えており、該冷陰極部材の各々は、その一端が該保持部材に挿入されており、他の一端は、該保持部材の外部に突出している。



て、  
該電子放出源が、請求項23に記載の電子放出源である、画像表示装置。

【請求項25】 複数の電子放出素子を形成する形成工程と、

該複数の電子放出素子を、各々に供給される入力信号に応じて電子を放出するように所定のパターンで配置する配置工程と、を包含する電子放出源の製造方法であって、

該形成工程では、該複数の電子放出素子の各々を、請求項11～22の何れか一つに記載の方法に従って形成する、電子放出源の製造方法。

【請求項26】 電子放出源を構成する工程と、  
該電子放出源から放出された電子に照射されて画像を形成する画像形成部材を、該電子放出源に対して所定の位置関係で配置する工程と、を包含する画像表示装置の製造方法であって、

該電子放出源を、請求項25に記載の方法に従って構成する、画像表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子放出素子及びその製造方法に関し、より具体的には、カーボンナノチューブなど針状構造を有する冷陰極部材を使用して形成された電子放出素子、及びその製造方法に関する。更に、本発明は、上記のような電子放出素子を利用して構成される電子放出源及びその製造方法や、画像表示装置などのアプリケーションに関する。

【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブは、高いアスペクト比を有し且つ先端の曲率半径が小さい。このような特性は、電界放出型電子エミッタ（冷陰極装置）における電子放出源の構成材料（冷陰極部材）として、適している。

【0003】例えば、束ねた状態のカーボンナノチューブから、64Vという低いターンオン電圧で $400\mu\text{A}/\text{cm}^2$ という高い放出電流密度が得られることが、これまでに報告されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】カーボンナノチューブを冷陰極部材として利用する電界放出型電子エミッタをフラットパネルディスプレイに適用するためには、カーボンナノチューブを2次元アレイ状に配列する必要がある。この場合に重要になるのは、カーボンナノチューブをいかに効率的に取り扱い且つ固定するかという点である。

【0005】例えば、de Heer et al.は、Science誌の第270巻第1179頁（1995）に、カーボンナノチューブの懸濁液をセラミックフィルターに流して、フィルター表面の上にカーボンナノチューブを配列させ、

次に、配列したカーボンナノチューブをプラスチックシート上に移すことによって、カーボンナノチューブの2次元アレイを形成することを開示している。更に、この方法によって得られたカーボンナノチューブの2次元アレイから、電子の電界放出が得られた旨も報告されている。

【0006】しかし、この方法では、大きな面積にパターン化された電子源を得ることは困難である。

【0007】一方、特開平10-149760号公報には、電界放出型冷陰極装置における電子エミッタ材としてカーボンナノチューブ或いはフラーレンを使用する技術が開示されている。具体的には、支持基板上に複数の電子エミッタを形成するにあたって、各々の電子エミッタを、基板上に倒木が重なり合うようにして存在している複数のカーボンナノチューブから構成する。この場合の構成は、例えば、アーク放電によってアノード電極の炭素を昇華させ、それをカソード上に析出させることによって形成したカーボンナノチューブを、塗布・分散などの方法で基板上に配置することによって、形成することができる。

【0008】しかし、この方法では、形成されるカーボンナノチューブの形状や方向性の制御性が、あまり高くない。

【0009】また、特開平10-12124号公報には、カーボンナノチューブを電子エミッタとして使用する電子放出素子の構成が開示されている。この構成における電子エミッタ（カーボンナノチューブ）は、陽極酸化膜中に規則正しく配設された細孔の中に、そこに析出させた金属触媒の触媒作用を利用して成長される。

【0010】しかし、この構成及びその製造方法は、カーボンナノチューブの形成プロセスに必要な時間、形成されたカーボンナノチューブの均一性の確保、或いは大面積上への一括成長の困難さなどの観点から、必ずしも十分な生産性を有するとは言い難い。

【0011】更に、上述した特開平10-149760号公報及び特開平10-12124号公報にそれぞれ開示されている装置構成では、形成されるカーボンナノチューブの電子エミッタと基板電極との間の接合は、単に接触しているだけの弱いものである。このために、両者間での電子のやりとりが安定しないという問題点を有している。

【0012】このように、従来技術では、十分な生産性でカーボンナノチューブを冷陰極部材として用いる際に効率的に2次元アレイ状に配設する製造プロセスや、そのようなプロセスを可能にする電界放出型電子エミッタ（電子放出素子）の構成が、示されていない。

【0013】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、その目的は、（1）カーボンナノチューブなどの針状の冷陰極部材を十分な生産性で2次元アレイ状に配設して、電界放出型電子エミッタとして

配置方法として、電気泳動法の利用が可能であることを見出した。この電気泳動法を利用すれば、カーボンナノチューブを印加電界の方向に沿って配列させ、更に電極に向かって移動させることが可能になる。具体的には、この手法を用いてナイフエッジ上にカーボンナノチューブを1次元的に配列させたところ、 $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の放出電流密度及び160Vのターンオン電圧が得られた。

【0037】本発明では、このようなカーボンナノチューブに対する電気泳動法を利用してカーボンナノチューブの2次元アレイを形成し、それを用いて大型のパターン化された電子放出素子（電子エミッタ）を構成する。

【0038】具体的には、六炭素環構造を含むカーボンの単体或いはその集合体である針状構造の冷陰極部材、例えばカーボンナノチューブを、電気泳動法によって印加電界の方向に配列させて、更に支持部材として機能する基板の上の所定の固定位置に移動する。所定の位置におけるカーボンナノチューブ（針状構造の冷陰極部材）の固定は、基板の上に形成されたナノシリコン或いはポリシリコンなどの材料から構成される保持部材を用いて、達成される。これによって、電界放出型の電子放出素子が得られる。

【0039】固定に際しては、例えば、紫外（UV）光などの光の照射、或いは所定のエネルギーの印加によって、保持部材の原子間結合を一部で解離させ、その解離させた部分にカーボンナノチューブ（針状構造を有する冷陰極部材）の一端を挿入させて、固定する。或いは、ポーラスな構造を有する保持部材を使用して、ポーラス部にカーボンナノチューブ（針状構造を有する冷陰極部材）の一端を挿入してもよい。

【0040】また、カーボンナノチューブの一端を保持部材に挿入後に、加熱などによって保持部材の構成材料を硬化させて、ポリシリコンなどの保持部材の構成材料とカーボンナノチューブとの間の接合強度を高めてもよい。

【0041】上記のようにして得られた電子放出素子を複数個用意して、それらを、所定の回路構成からの各々へ供給される入力信号に応じて電子を放出するように所定のパターンに配置すれば、電子放出源が構成される。

【0042】更に、この電子放出源に対して、そこから放出された電子に照射されて画像を形成する様な位置関係で画像形成部材を配置すれば、画像表示装置が構成される。具体的な画像表示装置としては、例えば、ディスプレイ電界放出型或いは誘電泳動型のフラットパネルディスプレイに使用される。

【0043】以下の実施形態の説明では、フラットパネルディスプレイへの適用を例にとって本発明を説明するが、本発明の適用はそれに限られるものではなく、陰極線管、ランプ、電子銃など、電子源（電子エミッタ）を必要とする様々なアプリケーションに適用可能であるこ

とは、当業者には明らかである。

【0044】図1は、本発明によって得られるカーボンナノチューブの2次元アレイを有する電子放出素子の構成を、模式的に示す斜視図である。

【0045】具体的には、支持部材として機能する誘電体基板1の表面上に、保持部材として機能するポリシリコン膜3を形成し、このポリシリコン膜3の所定の領域33に、複数のカーボンナノチューブ4が固定されている。これによって、基板1の表面上に、複数のカーボンナノチューブ4が2次元アレイ状に配置されることになる。また、基板1の表面（すなわち、ポリシリコン膜3の下）には、複数の帯状の導電層2が設けられており、この導電層2を使用してカーボンナノチューブ4に所定の電圧を印加する。

【0046】次に、図2（a）～（d）を参照して、図1に示す電子放出素子の製造プロセスの各工程を、以下に説明する。

【0047】まず、図2（a）に示すように、誘電体基板1の表面に、所定の形状にパターニングされた導電層2を形成する。導電層2のパターニング処理は、半導体技術分野で一般的に使用されているプロセスを使用することができ、その説明はここでは省略する。

【0048】次に、図2（b）に示すように、基板1及びその表面に形成された導電層2のパターンを覆うように、ポリシリコン膜3を形成する。続いて、導電層2のパターンに対応する開口パターンを有するマスク5を介して、形成されたポリシリコン膜3を紫外（UV）光で照射する。これによって、ポリシリコン膜3のうちでマスク5で覆われていなかった領域33のみが、UV光で照射される。このUV光照射は、ポリシリコン膜3の領域33における原子間結合（Si-Si結合）の光解離を発生させる。

【0049】続いて、上記までの処理が終わった基板1を、電気泳動装置10のギャップセル内に設置する。ここで、電気泳動装置10のギャップセル内には、カーボンナノチューブが分散されている溶液が導入されている。その状態で、基板1に対向する位置に配置されている対向電極11と、基板1の表面の導電層2との間に、所定の電圧を印加する。ギャップセル内に導入されたカーボンナノチューブ4は、この電圧印加によって形成される電界に沿って配列し、更に電気泳動法によってポリシリコン膜3の表面に移動する。ポリシリコン膜3の表面に到達したカーボンナノチューブ4のうちで、UV光で照射された領域33に到達したものは、UV光照射によるSi-Si結合の光解離で生じたポリシリコン膜3の隙間に、ある深さまで挿入されて、そこに固定される。

【0050】カーボンナノチューブ4のポリシリコン膜3への挿入後に、例えば酸素雰囲気中での加熱処理を行えば、ポーラスなポリシリコンがSiO<sub>2</sub>化して硬化される。これによって、挿入されたカーボンナノチューブ4

る。結果として、カーボンナノチューブからなる冷陰極部材4は、平行な複数のストライプ状に配置されることになる。ここで、導電層2を帯状パターンに形成し、且つ冷陰極部材4を対応するパターンに配置しているのは、最終的に得られる電子放出素子をディスプレイに応用する場合を特に想定しているためである。すなわち、このような構成とすれば、例えば導電層2をそのまま信号線（走査線或いはデータ線）として使用して、画素に相当する所定の位置の冷陰極部材4から選択的に電子を放出させることが可能になる。しかし、上記のような配慮が必要でなければ、例えば導電層2を基板1の表面に全面的に形成して、カーボンナノチューブからなる冷陰極部材4を基板1の表面に全面的に配置させても良い。或いは、導電層2（及びカーボンナノチューブからなる冷陰極部材4）を、他のパターンに形成・配置することも可能である。

【0067】図3は、本発明に従って得られたカーボンナノチューブ4を電子エミッタとして機能させる電子放出素子（電極構成）における電流-電圧特性（ $I-V$ 特性）を示す。但し、ここに示されているデータは、ポリシラン膜3に導電性粒子が添加されている場合に得られたデータであり、また、測定サンプルは製造プロセスにおいて特に最適化されたものではない。なお、測定は、印加電圧を増加させながら行った。

【0068】第1回測定時のデータ（プロット）には、幾つかのスパイク状の電流の急激な増加現象が観察される。この様な特性は、非常に細い（すなわち径が小さい）カーボンナノチューブ4からの電子の電界放出が生じていることを示している。しかし、このような細い（径が小さい）カーボンナノチューブ4は、電界がそこに集中することから、第1回測定時（すなわち1回目の電界印加時）に消滅する。この結果、第2回測定時（測定条件などは第1回測定時と同じ）に得られたデータでは、スパイク状の電流の急激な増加現象は認められず、安定した特性を示しており、ターンオン電圧が約180Vになっている。また、飽和電流は $10^{-6} \text{ A/cm}^2$ のオーダーであるが、この値は、カーボンナノチューブ4の密度を増加させれば、実用上で要求される約 $10^{-3} \text{ A/cm}^2$ という値まで増加させることができる。更に、ターンオン電圧値も、アーク放電法によって形成されるカーボンナノチューブのうちで細い（径が小さい）ものを特に選択することによって、少なくとも80Vまで減少させることができる。

【0069】なお、図3には、UV光照射を行わずに作成されたサンプルに関する測定データも、あわせて示している。この場合には、図示されている印加電圧の範囲内で、電子の電界放出は観察されなかった。

【0070】更に、図4には、ファウラー・ノルドハイム方程式を使用した電界放出特性の検討結果を示す。

【0071】ファウラー・ノルドハイム方程式は、以下

のように示される。

$$【0072】J(F) = A \cdot F^2 \cdot \exp(-6.8 \times 10^7 \cdot \phi^{3/2} / F)$$

ここで、 $J$ は放出電流密度（単位： $\text{A/cm}^2$ ）、 $F$ は局部電界の強さ（単位： $\text{V/cm}$ ）、 $\phi$ は、電子エミッタの構成材料（冷陰極部材）の仕事関数（単位： $\text{eV}$ ）である。

【0073】一般に、針状構造を有する電子エミッタからの電子の電界放出は、電子エミッタの先端部において、局部的な電界の集中をもたらす。カーボンナノチューブも、その一例である。カーボンナノチューブのような針状構造を有する電子エミッタ（冷陰極部材）の先端形状が半球状であるとすれば、その先端部における局部電界 $F_{\text{local}}$ は、以下のように表される。

$$【0074】F_{\text{local}} = V / (B \cdot r)$$

但し、ここで、 $B$ は3～5の範囲の値をとる形状係数であり、 $r$ は、針状構造を有する電子エミッタ（冷陰極部材）の先端半径である。

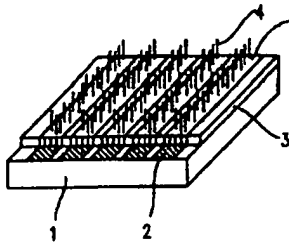
【0075】図4には、第1回測定時及び第2回測定時の各々（それぞれ図3の場合に対応する）について、印加電圧 $V$ の逆数（ $1/V$ ）の値に対する $\ln(J/V^2)$ のプロットを示している。

【0076】第1回測定時のプロットにはスパイクが現れているが、これらのスパイクの各々は、異なる直径を有するカーボンナノチューブからの電子の電界放出に対応している。従って、各スパイクの傾きから求められる積 $\phi^{3/2} \cdot B \cdot r$ の値は、対応する各カーボンナノチューブについての値を示していると考えられる。カーボンナノチューブの先端部における仕事関数 $\phi$ の値をグラフアイトの仕事関数の値とすれば、積 $B \cdot r$ の値は、印加電圧の逆数 $\times 1000$ の値が約5.8及び約4である場合について、それぞれ約19nm及び45nmとなる。これは、 $B$ の値が一定であるとすれば、先端半径 $r$ が小さいカーボンナノチューブからの電子の電界放出を示していることになる。但し、高電界時には、これら先端半径 $r$ が小さいカーボンナノチューブに由来する放出電流は、消滅する。

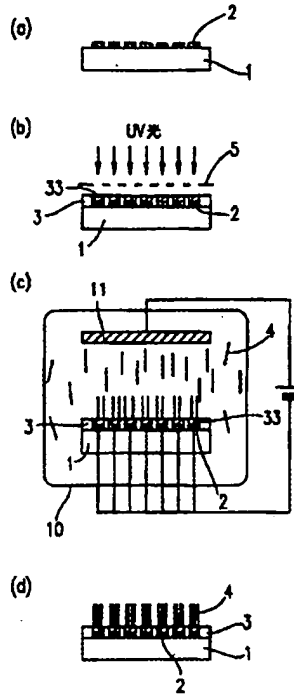
【0077】反対に、第2回測定時のプロットはほぼ直線状であり、全データが、同じ様な直径を有するカーボンナノチューブからの電子の電界放出に対応していることを示している。この場合の積 $B \cdot r$ の値は、約85nmである。SEM及びTEM（透過型電子顕微鏡）による観察から得られた平均半径 $r \approx 5 \text{ nm}$ という値を用いれば、カーボンナノチューブの先端形状に対する形状係数として、 $B \approx 17$ という値が得られる。この $B$ の値は理論値からは大きく離れているが、そのずれは、カーボンナノチューブの先端形状の構造的な変化、及び先端部における電界の高集中に伴うイメージング効果の影響と考えられる。

【0078】以上の結果より、カーボンナノチューブを

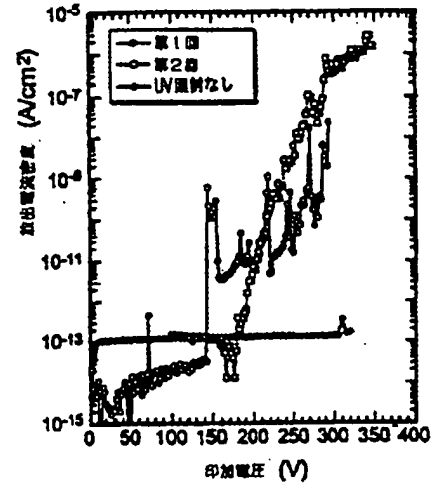
【図1】



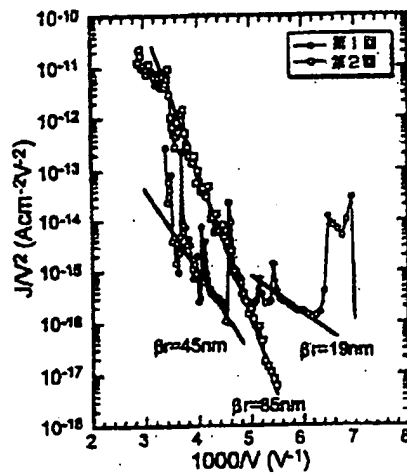
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 中山 喜萬  
大阪府枚方市香里ヶ丘1-14-2 9号棟  
404

Fターム(参考) 5C031 DD09 DD17 DD19  
5C036 EE01 EE14 EF01 EF06 EF09  
EG12 EH08 EH11